

PCT/JP 2004/000239
26. 2. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 4 月 7 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 0 2 4 8 8
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 0 2 4 8 8]

出 願 人
Applicant(s): 新日本製鐵株式会社

REC'D 29 APR 2004

WIPO

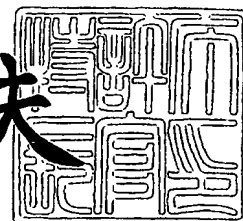
PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 4 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 1 7 9 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 153414

【提出日】 平成15年 4月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 2/06

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市戸畑区飛幡町 1 番 1 号 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内

【氏名】 高田 良久

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市戸畑区飛幡町 1 番 1 号 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内

【氏名】 江口 晴彦

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市戸畑区飛幡町 1 番 1 号 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内

【氏名】 佐藤 久明

【特許出願人】

【識別番号】 000006655

【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【代理人】

【識別番号】 100074790

【弁理士】

【氏名又は名称】 椎名 彊

【電話番号】 03-3503-2640

【選任した代理人】

【識別番号】 100097995

【弁理士】

【氏名又は名称】 松本 悦一

【電話番号】 03-3503-2640

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 018692

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0103030

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高強度溶融亜鉛系めっき鋼板及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 質量%で、

Si: 0.05~2.0%、

Mn: 0.5~2.5%、

Al: 0.01~2.0%、

を含み、Si、Mn、Alの関係が $Si + Mn + Al \geq 1.0\%$ を満たし、鋼板表面に溶融亜鉛めっき層が形成されたものであって、上記めっき鋼板の断面観察をSEMにて行ったときに溶融亜鉛めっき直下の母材表層に観察される酸化物の最大長さが $3\mu m$ 以下でそれぞれの酸化物の間に隙間を有することを特徴とする高強度溶融亜鉛系めっき鋼板。

【請求項2】 質量%で、更にCr: 0.5%以下を含有することを特徴とする請求項1に記載の高強度溶融亜鉛系めっき鋼板。

【請求項3】 質量%で、更にNi: 1.0%以下、Mo: 0.50%以下、Cu: 1.0%以下、Sn: 0.10%以下の内1種類以上を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の高強度溶融亜鉛系めっき鋼板。

【請求項4】 溶融亜鉛めっき直下の母材表層に観察される酸化物において、酸化物中にSi、Mn、Alの1種類以上を含むことを特徴とする請求項1~3記載の高強度溶融亜鉛系めっき鋼板。

【請求項5】 前記鋼板がさらに加熱合金化されていることを特徴とする請求項1~4記載の高強度溶融亜鉛系めっき鋼板。

【請求項6】 請求項1~3に記載の成分組成を満足する鋼板を、溶融亜鉛めっきを施す前に $400^{\circ}C$ 以上 $750^{\circ}C$ の間の酸素濃度 O (ppm) が $O \leq 50$ ppmであって、かつ $750^{\circ}C$ 以上で30秒以上の間を雰囲気の水素濃度を H (%)、露点を D ($^{\circ}C$)、酸素濃度を O (ppm) としたときに、 H 、 D 、 O が、

$$O \leq 30 \text{ ppm}$$

$$20 \times \exp(0.1 \times D) \leq H \leq 2000 \times \exp(0.1 \times D)$$

の関係式を満たす処理を施すことを特徴とする高強度溶融亜鉛系めっき鋼板の製

造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車用防錆鋼板などに使用される溶融亜鉛めっき鋼板に関するものであり、特に、めっき性に悪影響があるとされる Si, Mn, Al が添加された鋼板に関するものである。なお、本発明で対象とする溶融亜鉛めっき鋼板とは、通常の溶融亜鉛めっき鋼板は無論のこと、めっき層付着後に合金化処理のために熱処理を行った合金化溶融亜鉛めっき鋼板を含むものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、地球温暖化防止を目的とした二酸化炭素排出抑制策として、新たな自動車燃費改善目標が設定され、低燃費車優遇税制が導入されるなど、自動車燃費改善の必要性が高まっている。自動車の軽量化は燃費改善手段として有効であり、こうした軽量化の観点から素材の高張力化が強く要求されている。そして、溶融亜鉛めっき鋼板においても高張力化が必要となるが、高張力化と加工性を両立させる為には、Si, Mn, Al 等の元素の添加が必要である。

【0003】

しかしながら、鋼板の成分としてこれら Si, Mn, Al が含有されていると、還元性雰囲気中の焼鈍時にめっき層との濡れ性の悪い酸化物が生成され、これが鋼板表面に濃化して鋼板のめっき性を劣化させるという問題がある。即ち、Si, Mn, Al 等の元素は、易酸化性元素という理由から還元性雰囲気中で優先的に酸化されて鋼板表面に濃化し、これがめっき濡れ性を著しく劣化させ、いわゆる不めっき部分を発生させてめっき外観を損なうことになる。

【0004】

そのため、溶融亜鉛めっき高張力鋼板を製造するには、上記の様な Si, Mn, Al などを含む酸化物の生成を抑制することが不可欠である。こうした観点から、これまでも様々な技術が提案されており、例えば特開平 7-34210 号公報（特許文献 1）には、酸化・還元式の設備において焼鈍炉の予熱帯にて酸素

濃度が0.1～100%の雰囲気で板温：400～650℃に加熱してFeを酸化させた後に、通常の還元焼鈍および溶融亜鉛めっき処理を行なう方法が提案されている。

【0005】

しかしながら、この方法においては、その効果が鋼板中のSi含有量に依存することになるので、Si含有量の高い鋼板についてはめっき性が十分であるとは言えない。尚、めっき層を形成した直後であれば、不めっきの生じない状態が得られることもあるが、めっき密着性が十分でないので、めっき層形成後に溶融亜鉛めっき鋼板に種々の加工が施される際に、めっき剥離等の問題が生じることがある。即ち、鋼板の加工性を向上させる為には、Si添加が必須の要件になるのであるが、上記の様な技術ではめっき性を確保するための制約から加工性向上に必要な量を添加することができず、根本的な解決手段にはなり得ないのである。また、この方法では酸化・還元式の設備にしか対応できないため、還元焼鈍のみの設備では用いることができないという問題もある。

【0006】

また、FeやNi等を電気めっきによって鋼板表面に予め形成した状態で、還元焼鈍および溶融めっきを行うことによって不めっきを回避することもできるが、こうした方法であると電気めっき設備が別途必要となって工程が増加する分コストも増大するという別の問題がある。

また、特許第3126911号公報（特許文献2）にはSi, Mnを含有する鋼板において、熱延段階での高温捲取によって鋼板粒界に酸化物を形成させることによって、めっき密着性を向上させる方法が提案されている。しかしながら、この方法では、熱間圧延時に高温捲取になるので、酸化スケール量が増加する結果熱間圧延後の酸洗負荷が増大するため生産性が悪くコストが増大するという問題と、粒界酸化を鋼板表層に形成させるために鋼板表面の性状が悪くなるという点と、粒界酸化部が起点となって疲労強度が低下するという問題がある。

【0007】

また、例えば特開2001-131693号公報（特許文献3）には、一回露点が0℃以下の還元性雰囲気で焼鈍後に、表面の酸化物を酸洗除去した後に、再

度露点が -20°C 以下の還元性雰囲気中で焼鈍し溶融めっきを施すという方法が開示されている。しかしながら、この方法では2回焼鈍をしなければならないということで製造コストが増大するという問題がある。

【0008】

また、例えば特開2002-47547号公報（特許文献4）には熱間圧延後に黒皮スケールを付着させたまま熱処理を行うことで鋼板表層に内部酸化させるという方法が開示されている。しかしながら、この方法でも黒皮焼鈍という工程を追加しなければならないため製造コストが増大するという問題がある。

さらに、特開2001-288550号公報（特許文献5）には、酸化・還元時の条件を工夫することでSi, Mnを粒界酸化あるいは内部酸化させることによって亜鉛めっき性を確保させるという方法が提案されている。

【0009】

しかしながら、この方法においては、酸化・還元式の炉を有する設備でしか生産ができないという問題がある。また、酸化物の形態を炉の操業で制御するので安定性生産が困難であるということと、最近普及している還元焼鈍炉のみの設備での生産が難しいという問題がある。また、この方法でも粒界酸化を鋼板表層に形成させるために鋼板表面の性状が悪くなるという点と、粒界酸化部が起点となって疲労強度が低下するという問題がある。

また、特開2000-850658号公報（特許文献6）で我々はSi, Alを含有する鋼にNiを適正量含有させた技術を提案しているが、この方法でも実機にて製造しようとした場合、特に還元焼鈍炉のみの設備ではめっき性にばらつきが出る結果、安定して良好な鋼板が製造できないという問題点が生じた。

【0010】

【引用文献】

- (1) 特許文献1（特開平7-34210号公報）
- (2) 特許文献2（特許第3126911号公報）
- (3) 特許文献3（特開2001-131693号公報）
- (4) 特許文献4（特開2002-47547号公報）
- (5) 特許文献5（特開2001-288550号公報）

(6) 特許文献6 (特開2000-850658号公報)

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来技術の問題点に着目してなされたものであって、その目的は、還元焼鈍炉のみの設備であっても、不めっきが生じ易いとされるSi, Mn, Alを比較的多く含有する鋼板を素地鋼板とした場合であっても、不めっきが生じず、しかも高張力で且つ加工性や表面性状にも優れた熔融亜鉛めっき鋼板を安定的に提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明者らはSi, Mn, Alを含有する鋼板のめっき性と鋼板/めっき界面の鋼板表層酸化物形態の調査をした結果、鋼板中にSi, Mn, Alを含有した場合、鋼板表面全面に渡ってSi, Mn, Alの表面濃化層が形成する場合にはめっき性を悪化させるが、焼鈍雰囲気のコントロールによってSi, Mn, Alの表面酸化物の形態を変化させ、酸化物を断続的に生成させることで良好なめっき性が確保できることを見出して本発明をなした。

【0013】

その骨子とするところは以下のとおりである。

(1) 質量%で、Si: 0.05~2.0%、Mn: 0.5~2.5%、Al: 0.01~2.0%を含み、Si, Mn, Alの関係が、 $Si + Mn + Al \geq 1.0\%$ を満たし、鋼板表面に熔融亜鉛めっき層が形成されたものであって、上記めっき鋼板の断面観察をSEMにて行ったときに熔融亜鉛めっき直下の母材表層に観察される酸化物の最大長さが $3\mu m$ 以下でそれぞれの酸化物の間に隙間を有することを特徴とする高強度熔融亜鉛系めっき鋼板である。

(2) 質量%で、更にCr: 0.5%以下を含有することを特徴とする前記(1)に記載の高強度熔融亜鉛系めっき鋼板である。

【0014】

(3) 質量%で、更にNi: 1.0%以下、Mo: 0.50%以下、Cu: 1.0%以下、Sn: 0.10%以下の内1種類以上を含有することを特徴とする

前記(1)または(2)に記載の高強度溶融亜鉛系めっき鋼板である。

(4) 溶融亜鉛めっき直下の母材表層に観察される酸化物において、酸化物中に Si, Mn, Al の 1 種類以上を含むことを特徴とする前記(1)～(3)記載の高強度溶融亜鉛系めっき鋼板である。

(5) 前記鋼板がさらに加熱合金化されていることを特徴とする前記(1)～(4)記載の高強度溶融亜鉛系めっき鋼板である。

【0015】

(6) 前記(1)～(3)に記載の成分組成を満足する鋼板を、溶融亜鉛めっきを施す前に 400℃以上 750℃の間の酸素濃度 O (ppm) が $O \leq 50$ ppm であって、かつ、750℃以上で 30 秒以上の間を雰囲気の水素濃度を H (%)、露点を D (℃)、酸素濃度を O (ppm) としたときに、 H 、 D 、 O が、

$$O \leq 30 \text{ ppm}$$

$$20 \times \exp(0.1 \times D) \leq H \leq 2000 \times \exp(0.1 \times D)$$

の関係式を満たす処理を施すことを特徴とする高強度溶融亜鉛系めっき鋼板の製造方法である。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下本発明について詳細に説明する。一般に Si, Mn, Al 等の固溶強化元素が複合添加されている高強度鋼をめっきする場合、これらが表面に濃化し酸化物を形成して溶融亜鉛との濡れ性を阻害するためめっきが発生する。そこで、Si, Mn, Al 含有鋼板にめっきを施す場合、この表面酸化物層を抑制することが必要となる。表面酸化物層とめっき性、合金化速度には相関があり、表面酸化物層が薄い方がめっき性は向上し、合金化速度は速くなることが一般に知られている。しかしながら、一般に発生するめっき層の大きさは数 mm 以下であり、また、合金化速度が遅い鋼板の場合でもよく見るとむらが生じており、合金化している部分としていない部分がある。これらの差を明確化することを目的に、本発明者らは、AII-RTF 型の焼鈍炉を有する実機にて 0.08C-0.6Si-2.0Mn 鋼の合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造してめっき性が悪い部分と良い部分との間の違いを調査した。

【0017】

調査方法として、不めっきがなくめっき外観が良好な部分(○)、1mm以下の大きさの微小不めっきが発生している部分(△)、1mmを超える大きさの不めっきが見られる部分(×)、完全にめっきがついていない部分(××)についてめっき鋼板の断面をSEMにて観察し表面酸化物層の平均長さの関係を調べた。その結果を図1に示す。表面酸化物の長さが2μm以下の場合には不めっきが見られず、3μmでも比較的良好なめっきが出来ているのに対して、表面酸化物の長さが3μmを超えた部分では不めっきが発生しており、さらに、その部分では合金化も進展していなかった。

【0018】

以上の結果から、表面酸化物層の最大長さを3μm以下とした。さらに、良好なめっき外観を得るためには表面酸化物の最大長さを2μm以下にすることが望ましい。さらに、良好なめっき密着性も両立するためには表面酸化物の最大長さを1μm以下にすることが望ましい。ここで、酸化物の長さの調査としてはめっき鋼板の断面をエッチングせずにSEMにて×40000倍で観察を行い、酸化物隙間間の連続的に存在している部分の長さを酸化物長さとした。一例として上記めっき鋼板において良好なめっき性を確保できた部分の断面写真を図2に示す。図を見ると分かるように、1μm以下の長さの酸化物が断続的に生成していることがわかる。この酸化物の成分をEDXで分析した結果、Si, Mn, Oが見られることから、表面にはSi, Mn系の酸化物が形成されていることが分かった。

【0019】

本発明においてSi, Mn, Alの下限量をそれぞれ0.05%、0.5%、0.01%としたのは、これより少ないSi, Mn, Al含有鋼では本発明の方法を取らなくても十分に良好なめっき性を確保することが可能であるためである。また、Si, Mn, Alの間に $Si + Mn + Al \geq 1.0\%$ としたのは、 $Si + Mn + Al$ が1.0%未満では本発明の方法を取らないでも十分に良好なめっき性を確保できるためである。さらに、Si, Mn, Alの上限量をそれぞれ2.0%、2.5%、20%としたのは、Si, Mn, Al量を増加させると酸

化物生成が促進される結果、表面酸化物長さが長くなりめっき性を確保することができなくなるためである。より安定的に良好なめっき性を確保するためには、望ましくは、Si, Mn, Alの条件量をそれぞれ1.8%、2.4%、1.7%とすることが良い。

【0020】

本発明は上記成分を基本とするが、上記成分に加えてCrを0.5%以下含有しても良い。Crは、一般に焼入れ性を向上させる元素としてよく知られており、Crを添加することでマルテンサイトを含む複合組織鋼であるDP鋼の製造が容易になる。しかし、CrもSi, Mn, Alと同じように表面酸化物を形成する元素であり、0.5%を超える添加は酸化物生成が促進される結果、表面酸化物長さが長くなりめっき性を確保することができなくなるので0.5%を上限とした。なお、良好なめっき性を確保するためには望ましくは上限を0.3%とすることが良い。

【0021】

また、Ni:1.0%以下、Mo:0.50%以下、Cu:1.0%以下、Sn:0.10%以下の内1種類以上を含有してもよい。これら元素はFeよりも酸化しづらい元素であることに起因して、表面酸化物の生成を抑制し、その結果表面酸化物長さを短くすることが出来、めっき性を向上させる。元素の上限をNi:1.0%以下、Mo:0.50%以下、Cu:1.0%以下、Sn:0.10%以下としたのは、上記以上含有させても効果が飽和すると同時にコストが高くなるためである。

【0022】

本発明における酸化物はSi, Mn, Alの1種以上を含有するものである。これは、Si, Mn, Alが焼鈍時に酸化されやすいため、これらの元素を含有した酸化物が生成するためである。

なお、本発明で対象とする溶融亜鉛めっき鋼板とは、通常の溶融亜鉛めっき鋼板は無論のこと、めっき層付着後に合金化処理のために熱処理を行った合金化溶融亜鉛めっき鋼板を含むものである。

【0023】

本発明は上記を基本とするものである。本発明に用いる鋼板には、規定した Si, Mn, Al, Cr, Ni, Mo, Cu, Sn のほかに、C, P, S 等の基本成分の他、必要によって Ti, Nb, V, Zr, N, B 等の各種元素が含まれるが、これらの含有量については特に限定するものではなく、素地鋼板として通常含有される程度であれば良い。また、これら以外にも本発明で用いる素地鋼板には、その特性に影響を与えない程度の微量成分も含み得るものであり、こうした鋼板も本発明で用いる素地鋼板に含まれるものである。これにより、固溶強化と析出強化を利用したいわゆる HSLA (High tensile strength low alloy) の溶融亜鉛めっき高強度鋼板の製造が可能となる。

【0024】

この場合には、さらに Ti や Nb を 0.3 mass % 程度まで含有させ、TiC や NbC による析出強化を利用することにより、高強度化のいっそうの向上を図ることが出来る。また、組織強化を利用したいわゆる Dual Phase 型の溶融めっき高強度鋼板の製造も可能となる。さらに、異なるタイプの組織強化を活用したいわゆる TRIP 型 (残留オーステナイトを残存させた鋼板)、3 相型 (フェライト + マルテンサイト + ベイナイト鋼) の溶融亜鉛めっき高強度鋼板の製造も可能となる。さらに、穴抜き加工性に優れたベイナイト組織の溶融亜鉛めっき高強度鋼板の製造も可能となる。

【0025】

また、本発明においては溶融亜鉛めっきと規定しているが、溶融めっきは溶融亜鉛めっきに限らず、溶融アルミニウムめっきや溶融アルミニウム-亜鉛めっきである 5% アルミニウム-亜鉛めっきやいわゆるガルバリウムめっき等の溶融めっきでも構わない。これは本発明の方法を行うことにより Si, Mn, Al などの酸化物に起因するめっき性を劣化させることが抑制される結果、亜鉛に限らずアルミニウムなどの他の溶融金属との濡れ性が改善されるため、同様に不めっきが抑えられるためである。従って、結局のところ高強度鋼板の表層にある規定範囲の面積率を有する酸化物を生成せしめておくことによって、Si, Mn, Al の添加量の多い高強度鋼板でも金属種を問わず溶融めっき性が良好になるわけである。

【0026】

さらに、本発明の溶融亜鉛めっきを施す前の焼鈍としては、溶融亜鉛めっきを施す前に400℃以上750℃の間の酸素濃度O (ppm) が $O \leq 50 \text{ ppm}$ であって、かつ、750℃以上で30秒以上の間を雰囲気の水素濃度をH (%)、露点をD (℃)、酸素濃度をO (ppm) としたときに、H、D、Oが

$$O \leq 30 \text{ ppm}$$

$$20 \times \exp(0.1 \times D) \leq H \leq 2000 \times \exp(0.1 \times D)$$

の関係式を満たすようにすることが望ましい。

【0027】

これは、めっき前に生成する鋼板表面の酸化物生成に温度、時間、雰囲気の影響があるためである。特に、本発明のような酸化物を形成するためには400℃以上750℃の間の昇温途中の段階での酸素濃度が重要になる。昇温段階で生成する酸化物の核が起点となり酸化物が成長していく。その際の酸素濃度が高くなると核生成が促進される結果、断面観察した際の酸化物長さが大きくなり本発明のような50 μm以下にすることが困難になる。

【0028】

この際に400℃未満の温度域では酸化物生成がほとんど行われないうために特に規定しないが、酸素濃度が100 ppm以下にすることが望ましい。また、昇温途中の酸素濃度以外の雰囲気については特に規定しないが、水素濃度1%以上、露点0℃以下にすることが望ましい。また、酸素濃度についても30 ppm以下にすることでめっき性はより良好になる。さらに750℃以上で30 s以上の焼鈍はめっき性の観点ではなく母材特性上の再結晶の観点から規定した。この温度域での雰囲気では酸素濃度を低くし、雰囲気中の水素濃度が低く、露点が高くなると鋼板表面に生成する。

【0029】

本発明者らが、詳細に調査した結果、上式の関係を満たすような雰囲気焼鈍させることで表面酸化物の最大長さを50 μm以下にできることを見出した。ここで、望ましくは750℃以上で30秒以上の間の露点と水素濃度の関係を「 $1500 \times \exp\{0.1 \times [D + 20 \times (1 - Ni(\%))]\}$ 」以下、酸素濃度

を 20 ppm 以下にすることで、より容易にめっき性を向上させることが出来る。以上、上記の水素濃度と露点の関係を図 3 に示す。

以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の主旨に徴して設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

【0030】

【実施例】

(実施例 1)

表 1 に示す各種鋼板を用い、熔融めっきシミュレータを用いて、昇温速度 5℃/s、800℃×100s の焼鈍を酸素 5 ppm、水素 4%、露点 -4.0℃の雰囲気で行った後に、引き続き熔融亜鉛めっき浴に浸漬して室温まで空冷して各種熔融亜鉛めっきを得た。ここで、昇温時の雰囲気は 800℃保持時と同じ酸素 5 ppm、水素 4%、露点 -4.0℃とし、熔融亜鉛めっき浴の組成は亜鉛に 0.14%の Al を含有させたものを用いた。また、浸漬時間は 4s、浸漬温度は 460℃とした。

【0031】

上記のようにして得られた熔融めっき鋼板について、めっき性について目視にて評価した。このときのめっき性の評価は、○：不めっきがなくめっき外観が良好な部分、△：1mm以下の大きさの微小不めっきが発生している部分、×：1mmを超える大きさの不めっきが一部見られる、××：完全にめっきがついていないとし、○、△を合格とした。また、熔融亜鉛のめっき密着性を OT 曲げ後のテープ剥離によって評価し、○：剥離無し、△：若干剥離、×：顕著な剥離ありとし、△以上を合格とした。さらに、鋼板表層の酸化物最大長さの調査としては、めっき鋼板の断面をエッチングせずに SEM にて ×40000 倍で 1mm 以上の範囲の観察を行い、酸化物隙間間の連続的に存在している部分の内の最大長さとした。この観察を 3 箇所について行って判断した。これらの結果を鋼板成分と合わせて表 1 に示す。

【0032】

【表1】

表 1

No.	鋼板成分 (質量%)						最大酸化 物長さ (μm)	め っ き 性	め っ き 密 着 性	備 考
	C	Si	Al	Mn	Cr	そ の 他				
1	0.13	0.05	0.92	1.5	—	Mo: 0.12	0.5	○	○	本 発 明 例
2	0.08	0.45	0.03	2.1	0.02		0.4	○	○	
3	0.13	1.40	0.03	1.6	—	Ni: 0.8, Cu: 0.2	1.2	○	△	
4	0.07	0.06	0.06	1.2	0.42		1.0	○	○	
5	0.13	0.61	0.58	1.3	—	Ni: 0.7, Mo: 0.15	2.1	△	△	
6	0.22	0.11	0.92	1.4	—	Mo: 0.15	0.6	○	○	
7	0.21	0.08	1.60	1.3	0.20		1.1	○	△	
8	0.18	0.82	0.46	1.7	—	Mo: 0.18, Cu: 0.3	0.7	○	○	
9	0.11	0.90	0.60	1.2	—	Cu: 0.3	0.3	○	○	
10	0.09	1.21	0.05	1.2	—	Ni: 0.6, Cu: 0.2, Sn: 0.03	0.8	○	○	
11	0.15	0.25	1.62	1.2	—	Ni: 0.2, Mo: 0.1	0.6	○	○	
12	0.06	0.62	0.03	2.1	0.15		0.4	○	○	
13	0.03	0.40	0.50	0.7	0.24	Sn: 0.05	0.4	○	○	
14	0.16	<u>2.21</u>	0.03	1.5	—	Mo: 0.3	<u>3.6</u>	×	×	比 較 例
15	0.24	0.15	<u>2.15</u>	0.7	0.12	Cu: 0.7, Sn: 0.05	<u>3.2</u>	×	×	
16	0.06	0.10	0.06	<u>2.6</u>	—		<u>3.8</u>	×	×	

注) アンダーラインは本発明条件外

【0033】

本発明で規定する要件を満足する本発明例No. 1～13のものでは鋼板表層の最大酸化物長さが $3\mu\text{m}$ 以下であり、優れためっき性を得られていることが分かる。それに対して、比較例No. 14ではSi含有量が高いために、比較例No. 15ではAl濃度が高いために、比較例No. 16ではMn濃度が高いために最大酸化物の長さが $3\mu\text{m}$ を超えてしまう結果、良好なめっき性を得ることが出来ない。

【0034】

(実施例2)

表1の条件2の成分の冷延鋼板を使い、熔融めっきシミュレータを用いて、昇温速度5℃/s、800℃×100sの焼鈍を表2に示す雰囲気で行った後に、引き続き熔融亜鉛めっき浴に浸漬して室温まで空冷して各種熔融亜鉛めっきを得た。ここで、昇温時の水素濃度は4%、露点は-40℃とし、熔融亜鉛めっき浴の組成は亜鉛に0.14%のAlを含有させたものを用いた。また、浸漬時間は4s、浸漬温度は460℃とした。

【0035】

上記のようにして得られた熔融めっき鋼板について、めっき性について目視にて評価した。このときのめっき性の評価は、○：不めっきがなくめっき外観が良好な部分、△：1mm以下の大きさの微小不めっきが発生している部分、×：1mmを超える大きさの不めっきが一部見られる、××：完全にめっきがついていないとし、○、△を合格とした。また、熔融亜鉛のめっき密着性をOT曲げ後のテープ剥離によって評価し、○：剥離無し、△：若干剥離、×：顕著な剥離ありとし、△以上を合格とした。さらに、鋼板表層の酸化物最大長さの調査としては、実施例1と同じようにめっき鋼板の断面をエッチングせずにSEMにて×40000倍で1mm以上の範囲の観察を行い、酸化物隙間間の連続的に存在している部分の内の最大長さとした。この観察を3箇所について行って判断した。これらの結果を表2に示す。また、表2には請求項5で露点から得られるめっき性確保の下限の水素濃度、上限の水素濃度も併せて示す。

【0036】

【表 2】

表 2

No.	昇温中 酸素濃度 (ppm)	800℃焼鈍雰囲気			請求項から得られる水素濃度		最大酸化 物長さ (μm)	め っ き 性	め っ き 密 着 性	備 考
		酸 素 (ppm)	水 素 (%)	露 点 ($^{\circ}\text{C}$)	下 限 (%)	上 限 (%)				
1	10	5	4	-40	0.4	36.6	0.5	○	○	本 発 明 例
2	20	3	6	-50	0.1	13.5	0.7	○	○	
3	30	10	4	-15	4.5	100.0	0.3	○	○	
4	10	6	8	-20	2.7	100.0	0.2	○	○	
5	20	3	3	-50	0.1	13.5	0.6	○	○	
6	10	2	6	0	20.0	100.0	0.1	○	○	
7	<u>60</u>	15	5	-40	0.4	36.6	3.2	×	×	比 較 例
8	30	<u>40</u>	4	-40	0.4	36.6	3.5	×	×	
9	10	5	<u>6</u>	<u>-60</u>	0.0	5.0	4.1	×	×	
10	20	10	<u>5</u>	<u>10</u>	54.4	100.0	6.5	×	×	
11	10	7	<u>40</u>	<u>-40</u>	0.4	36.6	3.7	×	×	

注) アンダーラインは本発明条件外

【0037】

本発明で規定する要件を満足する本発明例No. 1～6のものでは鋼板表層酸化物の最大長さが $3\mu\text{m}$ 以下であり、優れためっき性が得られていることが分かる。それに対して、比較例No. 7～10は雰囲気が本発明を満たしていないために $3\mu\text{m}$ 以上の酸化物が鋼板表層に生成する結果、良好なめっき性を得ることが出来なかった。

【0038】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、めっき性に悪影響があるとされるSi, Mn, Alが添加された鋼板であっても、鋼板表層の酸化物形態を制御することにより、良好なめっき性を有する溶融亜鉛めっき鋼板を簡単に製造することができ、その工業的效果は大である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明での溶融亜鉛めっきのめっき外観と鋼板表層酸化物の大きさとの関係を示した図である。

【図 2】

良好なめっき外観を有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板の断面の一例を示した顕微鏡写真である。

【図 3】

本発明での溶融亜鉛めっき前の焼鈍時に望ましい雰囲気中の水素と露点の関係を示した図である。

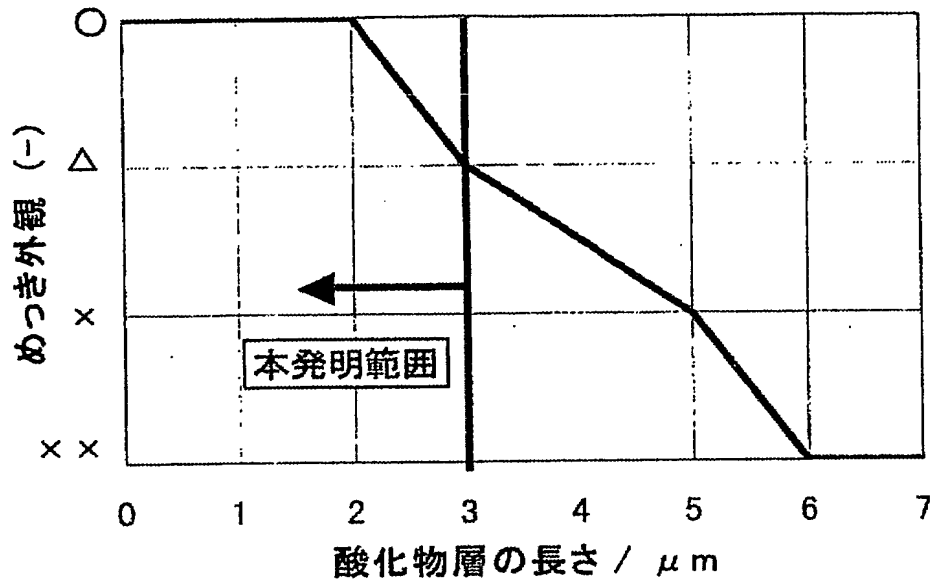
特許出願人 新日本製鐵株式会社

代理人 弁理士 椎 名 彊 他 1

【書類名】 図面

【図 1】

【図 1】



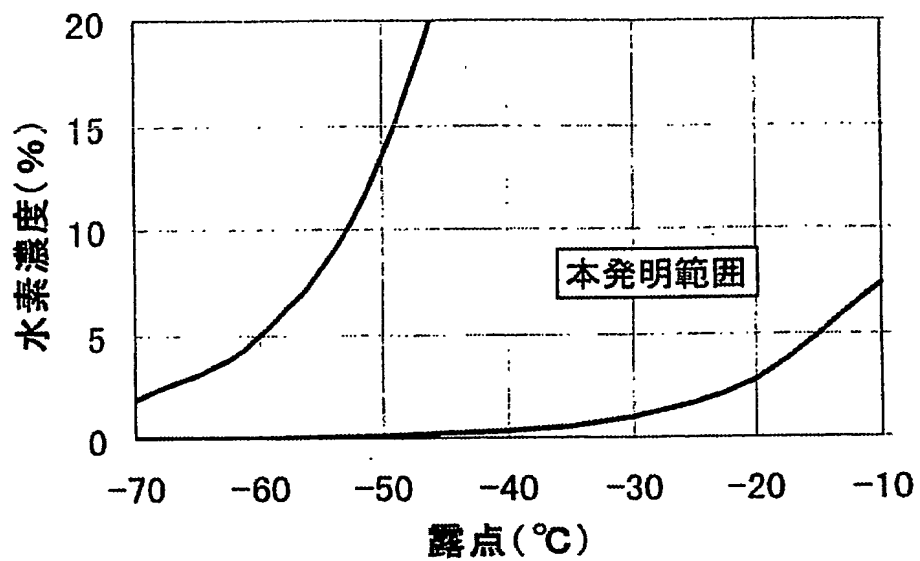
【図 2】

【図 2】



【図 3】

【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 不めっきが生じやすいとされるSi, Mn, Alを含有する鋼に熔融亜鉛めっきを施すこと。

【解決手段】 質量%で、Si:0.05~2.0%、Mn:0.5~2.5%、Al:0.01~2.0%を含み、Si, Mn, Alの関係が $Si + Mn + Al \geq 1.0\%$ を満たし、必要に応じCr:0.50%以下、Ni:1.0%以下、Mo:0.50%以下、Cu:1.0%以下、Sn:0.10%以下の内1種以上を含有し鋼板表面に熔融亜鉛めっき層が形成されたものであって、上記めっき鋼板の断面観察をSEMにて行ったときに熔融亜鉛めっき直下の母材表層に観察される酸化物の最大長さが $3\mu m$ 以下でそれぞれの酸化物の間に隙間を有する高強度熔融亜鉛めっき鋼板およびそのその製造方法。

【効果】 めっき性に悪影響があるとされるSi, Mn, Alが添加された鋼板であっても、鋼板表層の酸化物形態を制御することにより、良好なめっき性を有する熔融亜鉛めっき鋼板を容易に製造することができる。

【選択図】 なし

特願 2003-102488

出願人履歴情報

識別番号

[000006655]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

氏名

新日本製鐵株式会社